

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B01J 21/06

B01J 37/02



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01141902.4

[43] 公开日 2003 年 4 月 9 日

[11] 公开号 CN 1408473A

[22] 申请日 2001.9.21 [21] 申请号 01141902.4

[71] 申请人 清华大学

地址 100084 北京市海淀区清华园

[72] 发明人 朱永法 何 侯

[74] 专利代理机构 北京清亦华专利事务所

代理人 罗文群

权利要求书 2 页 说明书 5 页

[54] 发明名称 大颗粒表面负载纳米晶二氧化钛光
催化剂的制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种大颗粒表面负载纳米晶二氧化钛光催化剂的制备方法，首先以钛酸正丁酯为前驱体制备过渡层溶胶，制备以钛酸正丁酯为前驱体的活性层溶胶，利用提拉镀膜的方法将过渡层溶胶涂覆于大颗粒状载体上，得到的湿凝胶薄膜经过冷风干燥后，煅烧，形成 TiO_2 薄膜，最后利用提拉镀膜的方法将活性层溶胶涂覆于大颗粒状载体或已经镀有过渡层的大颗粒状载体上，经干燥后煅烧，形成 TiO_2 薄膜催化剂；或直接用 TiO_2 纳米粉体配制成悬浮液，在大颗粒载体上提拉制备 TiO_2 粉体附着型光催化剂。本发明制备的光催化剂具有结合强度高，气阻小，分离方便以及光催化效率高以及高活性等优点。

ISSN 1008-4274

1、一种大颗粒表面负载纳米晶二氧化钛薄膜光催化剂的制备方法，其特征在于该方法包括以下步骤：

（1）制备过渡层溶胶

以钛酸正丁酯为前驱体，前驱体溶液中各成分的体积比为：钛酸正丁酯：乙醇：二乙醇胺：水=1:8—12:0.1—0.15:0.05—0.06 配成溶液，四种物质的加入顺序为：首先将水加入乙醇溶液中，再加入二乙醇胺作为稳定剂，然后将钛酸正丁酯溶液滴加到上述混合溶液中，密闭静置3—7天进行成胶化，得到透明溶胶；

（2）制备活性层溶胶

以钛酸正丁酯为前驱体，前驱体溶液中各成分的体积比为：钛酸正丁酯：乙醇：二乙醇胺：水=1:8—12:0.1—0.15:0.05—0.06 配成溶液，四种物质的加入顺序为：首先将水加入乙醇溶液中，再加入二乙醇胺作为稳定剂，然后将钛酸正丁酯溶液滴加到上述混合溶液中，最后再在该溶液中加入有机添加剂作为造孔剂，造孔剂为聚乙二醇或十八胺等，造孔剂的加入量与前驱体溶液中乙醇的质量比为：造孔剂：乙醇=1%—30%:1，密闭静置3—7天进行成胶化，得到透明溶胶；

或以四氯化钛为前驱体，前驱体溶液中各成分的体积比为：四氯化钛：乙醇：水=1:8—12:0.08—0.15，加入顺序：首先将水加入乙醇溶液中，再滴加四氯化钛形成浅黄色透明溶液，最后再在该溶液中加入有机添加剂作为造孔剂，造孔剂为聚乙二醇或十八胺等，造孔剂的加入量与前驱体溶液中乙醇的质量比为：造孔剂：乙醇=1%—30%:1。密闭静置3—7天进行成胶化，得到透明溶胶；

（3）过渡层的制备

利用提拉镀膜的方法将上述第一步制备的过渡层溶胶涂覆于经清洗以及表面粗糙化处理的大颗粒状载体上，通过旋转甩去多余的溶胶，通过调节溶胶的粘度以及提拉次数来控制薄膜层的厚度，得到的湿凝胶薄膜经过冷风干燥后，以2—5°C/min的升温速率于空气氛中在250—500°C下保温0.5—3h小时，形成TiO₂薄膜，过渡层的厚度为50—250纳米；

（4）活性光催化剂层的制备

利用提拉镀膜的方法将上述第二步制备的活性层溶胶涂覆于大颗粒状载体或已经镀有过渡层的大颗粒状载体上，通过旋转甩去多余的溶胶，通过调节溶胶的粘度以及提拉次数来控制薄膜层的厚度，得到的湿凝胶薄膜经过冷风干燥后，以2—5°C/min的升温速率于空气氛中在250—500°C下保温0.5—3h小时，形成TiO₂薄膜，活性层的厚度为300—600纳米。

2、一种大颗粒表面负载纳米晶二氧化钛粉体附着型光催化剂的制备方法，其特征在于该方法包括以下步骤：

（1）制备过渡层溶胶

以钛酸正丁酯为前驱体，前驱体溶液中各成分的体积比为：钛酸正丁酯：乙醇：二乙醇胺：水=1:8—12:0.1—0.15:0.05—0.06 配成溶液，四种物质的加入顺序为：首先将水加入乙醇溶液中，再加入二乙醇胺作为稳定剂，然后将钛酸正丁酯溶液滴加到上述混合溶液中，密闭静置3—7天进行成胶化，得到透明溶胶；

（2）制备活性层溶胶

将粒径为5—50nm的纳米二氧化钛粉体与去离子水按1—5%质量百分比浓度配成悬浮液，按每500ml悬浮液滴加入2mol/L浓度的硝酸0.5—2ml，然后在40—80℃的条件下加热回流2—24小时，制备成纳米二氧化钛粉体悬浮液；

（3）过渡层的制备

利用提拉镀膜的方法将上述第一步制备的过渡层溶胶涂覆于经清洗以及表面粗糙化处理的大颗粒状载体上，通过旋转甩去多余的溶胶，通过调节溶胶的粘度以及提拉次数来控制薄膜层的厚度，得到的湿凝胶薄膜经过冷风干燥后，以2—5℃/min的升温速率于空气气氛中在250—500℃下保温0.5—3h小时，形成TiO₂薄膜，过渡层的厚度为50—250纳米；

（4）活性光催化剂层的制备

用上述第二步制备的活性悬浮液在大颗粒状载体或已经镀有上述第三步制备的过渡层的大颗粒状载体上进行提拉，旋转甩去多余悬浮液，冷风干燥，再在空气气氛中于250—500℃下热处理0.5—3小时，形成TiO₂粉体附着型光催化剂。

3、一种大颗粒表面负载纳米晶二氧化钛薄膜光催化剂的制备方法，其特征在于该方法包括以下步骤：

（1）以钛酸正丁酯为前驱体，前驱体溶液中各成分的体积比为：钛酸正丁酯：乙醇：二乙醇胺：水=1:8—12:0.1—0.15:0.05—0.06 配成溶液，四种物质的加入顺序为：首先将水加入乙醇溶液中，再加入二乙醇胺作为稳定剂，然后将钛酸正丁酯溶液滴加到上述混合溶液中密闭静置3—7天进行成胶化，得到透明溶胶；

（2）利用提拉镀膜的方法将上述第一步制备的过渡层溶胶涂覆于经清洗以及表面粗糙化处理的大颗粒状载体上，通过旋转甩去多余的溶胶，通过调节溶胶的粘度以及提拉次数来控制薄膜层的厚度，得到的湿凝胶薄膜经过冷风干燥后，以2—5℃/min的升温速率于空气气氛中在250—500℃下保温0.5—3h小时，形成TiO₂薄膜光催化剂，其厚度为50—250纳米。

大颗粒表面负载纳米晶二氧化钛光催化剂的制备方法

技术领域:

本发明涉及一种大颗粒表面负载纳米晶二氧化钛光催化剂的制备方法，属化学化工领域。

背景技术:

现有的制备负载型光催化剂的方法主要有三类：(1) 利用溶胶凝胶直接在载体表面制备 TiO_2 薄膜的方法；(2) 利用纳米粉体分散成悬浮液，负载在载体表面的方法；(3) 利用无机和有机胶把纳米光催化剂负载在丝网上的方法。其中在方法(1)中由于采用溶胶凝胶法制备的 TiO_2 光催化剂薄膜，无孔结构，比表面小，活性很差。方法(2)制备的光催化剂由于二次粒子与基底材料的结合很松散，催化剂很容易脱落，实用化较困难。方法(3)制备的催化剂，由于无机和有机胶对纳米催化剂的包裹作用，光催化效率低，其结合强度也差。此外，有机胶还会出现紫外光分解现象。

一般制备均使用片状材料如金属片，玻璃片或玻璃球等作为载体，在光催化剂使用过程中，存在有效受光面积小，流体与光催化剂的接触面积小以及气阻大不适合高空速反应的缺点。在一般的制备中不加过渡层，使得负载光催化剂容易和基底材料的结合强度不好，此外基底材料扩散进光催化剂内部使催化剂活性降低以及不容易形成活性晶相结构的缺点。目前实用的光催化剂基本采用蜂窝陶瓷作为载体，以克服片状和颗粒状载体在实用化方面的困难，但陶瓷载体存在的问题有：(1) 价格高，机械强度弱，易破碎；(2) 是刚性结构，很难制备成特殊结构和形状的催化剂组件；(3) 制备技术复杂，难以制备大面积载体。

发明内容:

本发明的目的是研究一种大颗粒表面负载纳米晶二氧化钛光催化剂的制备方法，通过大颗粒的骨架结构，可以解决光利用效率，提高光、流体和催化剂的有效作用面积以及降低气阻提高空速的问题。通过过渡层和纳米化可以来克服结合强度差以及低活性的缺点。通过骨架材料的选择可以制备成本低，工艺简单，面积大，强度高。同样也可以做成不同形状的柔性的光催化剂组件。

本发明提出的大颗粒表面负载纳米晶二氧化钛光催化剂的制备方法，包括以下步骤：

(1) 制备过渡层溶胶

以钛酸正丁酯为前驱体，前驱体溶液中各成分的体积比为：钛酸正丁酯：乙醇：二乙醇胺：水=1:8—12:0.1—0.15:0.05—0.06 配成溶液，四种物质的加入顺序为：首

先将水加入乙醇溶液中，再加入二乙醇胺作为稳定剂，然后将钛酸正丁酯溶液滴加到上述混合溶液中，这样能得到淡黄色均匀透明的溶液。密闭静置3—7天进行成胶化，得到具有一定粘度的透明溶胶。

(2) 制备活性层溶胶

以钛酸正丁酯为前驱体，前驱体溶液中各成分的体积比为：钛酸正丁酯：乙醇：二乙醇胺：水=1:8—12:0.1—0.15:0.05—0.06 配成溶液。四种物质的加入顺序为：首先将水加入乙醇溶液中，再加入二乙醇胺作为稳定剂，然后将钛酸正丁酯 $Ti(OBu)_4$ 溶液滴加到上述混合溶液中，这样能得到淡黄色均匀透明的溶液。最后再在该溶液中加入有机添加剂作为造孔剂，造孔剂为聚乙二醇或十八胺等，造孔剂的加入量与前驱体溶液中乙醇的质量比为：造孔剂：乙醇=1%—30%:1，密闭静置3—7天进行成胶化，得到具有一定粘度的透明溶胶。

或以四氯化钛为前驱体，前驱体溶液中各成分的体积比为：四氯化钛：乙醇：水=1:8—12:0.08—0.15，加入顺序：首先将水加入乙醇溶液中，再滴加四氯化钛形成浅黄色透明溶液，最后再在该溶液中加入有机添加剂作为造孔剂，造孔剂为聚乙二醇或十八胺等，造孔剂的加入量与前驱体溶液中乙醇的质量比为：造孔剂：乙醇=1%—30%:1，密闭静置3—7天进行成胶化，得到具有一定粘度的透明溶胶。

(3) 过渡层的制备

利用提拉镀膜的方法将上述第一步制备的过渡层溶胶涂覆于经清洗以及表面粗糙化处理的大颗粒状载体上，通过旋转甩去多余的溶胶，可以通过调节溶胶的粘度以及提拉次数来控制薄膜层的厚度。得到的湿凝胶薄膜经过冷风干燥后，以2—5°C/min的升温速率于空气氛中在250—500°C下保温0.5—3h小时，形成 TiO_2 薄膜。为了保证过渡层薄膜的均匀性和致密性，最后制备好的过渡层的厚度控制在50—250纳米。

(4) 活性光催化剂层的制备

利用提拉镀膜的方法将上述第二步制备的活性层溶胶涂覆于大颗粒状载体或已经镀有过渡层的大颗粒状载体上，通过旋转甩去多余的溶胶，可以通过调节溶胶的粘度以及提拉次数来控制薄膜层的厚度。得到的湿凝胶薄膜经过冷风干燥后，以2—5°C/min的升温速率于空气氛中在250—500°C下保温0.5—3h小时，形成 TiO_2 薄膜。为了保证过渡层薄膜的均匀性和致密性，最后制备好的过渡层的厚度控制在50—250纳米。通过3—6次提拉，活性层的厚度控制在300—600纳米。

以上制备所得的过渡层，活性层都具有光催化活性，都能起到光催化效果，其区别在于：活性层的光催化效率相对较高；而加过渡层的活性层与基底的结合强度更好，而且由于过渡层的阻挡，基底材料对催化剂层的扩散减小，使得催化剂层更易成晶完善，活性提高。

上述方法中，也可以用制备活性层悬浮液来代替活性层溶胶。具体过程如下：将粒径为5—50nm的纳米二氧化钛粉体与去离子水按1—5%质量百分比浓度配成悬浮液，按每500ml悬浮液滴加入2mol/L浓度的硝酸0.5—2ml，然后在40—80°C的条件下加热回流2—24小时，制备成纳米二氧化钛粉体悬浮液。用此悬浮液在大颗粒状

载体或已经镀有过渡层的大颗粒状载体上进行提拉，旋转甩去多余悬浮液，冷风干燥，再在空气气氛中于 250—500℃下热处理 0.5—3 小时，形成 TiO_2 粉体附着型光催化剂。

利用本发明的方法制备出的大颗粒骨架结构纳米 TiO_2 薄膜型，粉体附着型光催化剂具有结合强度高，气阻小，分离方便以及光催化效率高以及高活性等优点。在整个制备方法中，原料价廉，工艺简单，因此降低了产品成本，具有很高的实用价值和应用前景。

具体实施方式：

实施例一：

(1) 过渡层溶胶的配制：以钛酸正丁酯为前驱体，前驱体溶液的配比为：钛酸正丁酯：乙醇：二乙醇胺：水=1:8:0.1:0.05 (体积比) 配成溶液。四种物质的加入顺序为：首先将水加入乙醇溶液中，再加入二乙醇胺作为稳定剂，然后将钛酸正丁酯溶液滴加到上述混合溶液中，这样能得到淡黄色均匀透明的溶液。密闭静置 3 天进行成胶化，得到具有一定粘度的透明溶胶。

(2) 在室温下，用清洗剂清洗玻璃球表面的油污，再用 4%HF 溶液对玻璃球表面进行粗糙化处理，用去离子水清洗，烘干。将玻璃球浸入过渡层溶胶中，然后以 20cm/min 的速度提拉，离心甩去附着在颗粒表面的多余溶胶，自然干燥。然后重新浸入过渡层溶胶液中，然后以 20cm/min 的速度提拉，甩去附着在表面的多余溶胶，自然干燥。重复该过程，制备 2 层过渡层。最后在加热炉中，400℃煅烧，形成最终的过渡层薄膜。俄歇电子能谱研究表明基底材料和过渡层薄膜存在物理扩散和化学结合，具有良好的结合性能。过渡层的厚度控制在 200 纳米

实施例二：

(1) 过渡层溶胶的配制：以钛酸正丁酯为前驱体，前驱体溶液的配比为：钛酸正丁酯：乙醇：二乙醇胺：水=1:10:0.12:0.055 (体积比) 配成溶液。四种物质的加入顺序为：首先将水加入乙醇溶液中，再加入二乙醇胺作为稳定剂，然后将钛酸正丁酯溶液滴加到上述混合溶液中，这样能得到淡黄色均匀透明的溶液。密闭静置 5 天进行成胶化，得到具有一定粘度的透明溶胶。

(2) 活性悬浮液的配制：将 1g 纳米二氧化钛粉体加入 50ml 去离子水中，再加入 2mol/l 的硝酸约 3—4 滴，在 50℃保温条件下搅拌 24 小时，得到活性悬浮液。

(3) 在室温下，用清洗剂清洗玻璃球表面的油污，再用 4%HF 溶液对玻璃球表面进行粗糙化处理，用去离子水清洗，烘干。将玻璃球浸入过渡层溶胶中，然后以 20cm/min 的速度提拉，离心甩去附着在颗粒表面的多余溶胶，自然干燥。然后重新浸入过渡层溶胶液中，然后以 20cm/min 的速度提拉，甩去附着在表面的多余溶胶，自然干燥。重复该过程，制备 3 层过渡层。最后在加热炉中，300℃煅烧，形成最终的过渡层薄膜。

(4) 将预镀 TiO_2 过渡层的玻璃球浸入上述配制的悬浮液中，然后以 10cm/min 的速度提拉，离心去掉附着在颗粒表面的液体，自然干燥。然后重新浸入活性悬浮液

中，然后以 10cm/min 的速度提拉，离心甩去附着在颗粒表面的液体，自然干燥。重复该过程，制备 4 层活性层。最后在加热炉中，250℃煅烧，形成最终的 TiO_2 粉体附着型光催化剂。电镜研究结果表明该催化剂具有良好的结合状态；光催化性能评价表明，该催化剂具有很高的催化活性。

实施例三：

(1) 过渡层溶胶的配制：以钛酸正丁酯为前驱体，前驱体溶液的配比为：钛酸正丁酯：乙醇：二乙醇胺：水=1:12:0.15:0.06 (体积比) 配成溶液。四种物质的加入顺序为：首先将水加入乙醇溶液中，再加入二乙醇胺作为稳定剂，然后将钛酸正丁酯溶液滴加到上述混合溶液中，这样能得到淡黄色均匀透明的溶液。密闭静置 7 天进行成胶化，得到具有一定粘度的透明溶胶。

(2) 活性层溶胶的配制：以钛酸正丁酯为前驱体，前驱体溶液的配比为：钛酸正丁酯：乙醇：二乙醇胺：水=1:12:0.15:0.06 (体积比) 配成溶液。四种物质的加入顺序为：首先将水加入乙醇溶液中，再加入二乙醇胺作为稳定剂，然后将钛酸正丁酯溶液滴加到上述混合溶液中，这样能得到淡黄色均匀透明的溶液。最后再在该溶液中添加质量比 15% 的 PEG400 作为有机添加剂，密闭静置 7 天进行成胶化，得到具有一定粘度的透明溶胶。

(3) 在室温下，用清洗剂清洗玻璃球表面的油污，再用 4%HF 溶液对玻璃球表面进行粗糙化处理，用去离子水清洗，烘干。将玻璃球浸入过渡层溶胶中，然后以 10cm/min 的速度提拉，离心甩去附着在颗粒表面的多余溶胶，自然干燥。然后重新浸入过渡层溶胶液中，然后以 10cm/min 的速度提拉，甩去附着在表面的多余溶胶，自然干燥。重复该过程，制备 3 层过渡层。最后在加热炉中，400℃煅烧，形成最终的过渡层薄膜。

(4) 将预镀 TiO_2 过渡层的玻璃球浸入上述活性溶胶中，然后以 10cm/min 的速度提拉，离心去掉附着在颗粒表面的溶胶，自然干燥。然后重新浸入活性溶胶液中，然后以 10cm/min 的速度提拉，离心甩去附着在颗粒表面的溶胶，自然干燥。重复该过程，制备 4 层活性层。最后在加热炉中，400℃煅烧 2 小时，形成最终的 TiO_2 薄膜光催化剂。电镜研究结果表明该催化剂薄膜具有良好的结合状态，XRD 表明具有锐钛矿结构。光催化性能评价表明，该催化剂具有很高的催化活性。活性层的厚度控制在 450 纳米。

实施例四：

(1) 过渡层溶胶的配制：以钛酸正丁酯为前驱体，前驱体溶液的配比为：钛酸正丁酯：乙醇：二乙醇胺：水=1:10:0.12:0.055 (体积比) 配成溶液。四种物质的加入顺序为：首先将水加入乙醇溶液中，再加入二乙醇胺作为稳定剂，然后将钛酸正丁酯溶液滴加到上述混合溶液中，这样能得到淡黄色均匀透明的溶液。密闭静置 5 天进行成胶化，得到具有一定粘度的透明溶胶。

(2) 活性层溶胶的配制：以四氯化钛为前驱体，前驱体溶液的配比为：四氯化钛：乙醇：水=1:10:0.12 (体积比)。加入顺序：首先将水加入乙醇溶液中，再滴加四

氯化钛形成浅黄色透明溶液，最后在该溶液中添加质量比为 8% 的 PEG400，密闭静置 5 天进行成胶化，得到具有一定粘度的透明溶胶。

(3) 在室温下，用清洗剂清洗玻璃球表面的油污，再用 4%HF 溶液对玻璃球表面进行粗糙化处理，用去离子水清洗，烘干。将玻璃球浸入过渡层溶胶中，然后以 20cm/min 的速度提拉，离心甩去附着在颗粒表面的多余溶胶，自然干燥。然后重新浸入过渡层溶胶液中，然后以 20cm/min 的速度提拉，甩去附着在表面的多余溶胶，自然干燥。重复该过程，制备 4 层过渡层。最后在加热炉中，400℃煅烧，形成最终的过渡层薄膜。

(4) 将预镀 TiO_2 过渡层的大颗粒玻璃球载体浸入上述活性溶胶中，然后以 200cm/min 快速提拉，1500rpm 高速离心去掉附着在颗粒表面的溶胶，自然干燥。再经 300℃煅烧 30 分钟。然后重新浸入活性溶胶液中，重复镀膜过程，制备 4 层活性层。最后在加热炉中，500℃煅烧 1 小时，形成最终的 TiO_2 薄膜光催化剂。电镜研究结果表明该催化剂薄膜具有良好的结合状态，XRD 表明具有锐钛矿结构。光催化性能评价表明，该催化剂具有很高的催化活性。活性层的厚度控制在 430 纳米。

实施例五：

(1) 过渡层溶胶的配制：以钛酸正丁酯为前驱体，前驱体溶液的配比为：钛酸正丁酯：乙醇：二乙醇胺：水=1:8:0.10:0.05（体积比）配成溶液。四种物质的加入顺序为：首先将水加入乙醇溶液中，再加入二乙醇胺作为稳定剂，然后将钛酸正丁酯溶液滴加到上述混合溶液中，这样能得到淡黄色均匀透明的溶液。密闭静置 3 天进行成胶化，得到具有一定粘度的透明溶胶。

(2) 活性层溶胶的配制：以钛酸正丁酯为前驱体，前驱体溶液的配比为：钛酸正丁酯：乙醇：二乙醇胺：水=1:8:0.10:0.05（体积比）配成溶液。四种物质的加入顺序为：首先将水加入乙醇溶液中，再加入二乙醇胺作为稳定剂，然后将钛酸正丁酯溶液滴加到上述混合溶液中，这样能得到淡黄色均匀透明的溶液。最后再在该溶液中添加质量比 8% 的 PEG400 作为有机添加剂，密闭静置 5 天进行成胶化，得到具有一定粘度的透明溶胶。

(3) 在室温下，用清洗剂清洗大颗粒陶瓷表面的油污，用去离子水清洗，烘干。将大颗粒陶瓷浸入过渡层溶胶中，然后以 20cm/min 的速度提拉，离心甩去附着在颗粒表面的多余溶胶，自然干燥。然后重新浸入过渡层溶胶液中，然后以 20cm/min 的速度提拉，甩去附着在表面的多余溶胶，自然干燥。重复该过程，制备 3 层过渡层。最后在加热炉中，450℃煅烧，形成最终的过渡层薄膜。

(4) 将预镀 TiO_2 过渡层的大颗粒陶瓷载体浸入上述活性溶胶中，然后以 20cm/min 的速度提拉，离心去掉附着在颗粒表面的溶胶，自然干燥。再经 300℃煅烧 30 分钟。然后重新浸入活性溶胶液中，重复镀膜过程，制备 4 层活性层。最后在加热炉中，450℃煅烧 2 小时，形成最终的 TiO_2 薄膜光催化剂。电镜研究结果表明该催化剂薄膜具有良好的结合状态，XRD 表明具有锐钛矿结构。光催化性能评价表明，该催化剂具有很高的催化活性。活性层的厚度控制在 400 纳米。

What is claimed is:

1. A method of making a photocatalyst by loading a nanometric crystalline titanium dioxide film on surface of large particles, characterized in that said method comprises the following steps:

1) Preparing a transition layer sol by:

Formulating a solution comprising n-butyl titanate as precursor, wherein the volume ratio of n-butyl titanate : ethanol : diethanolamine : water = 1 : 8-12 : 0.1-0.15 : 0.05-0.06, and these four substances are mixed by firstly adding water in an ethanol solution, then adding diethanolamine as stabilizing agent, then adding dropwise n-butyl titanate solution to said mixture solution; and placing the resulting solution in a sealed gelatinization process for 3 to 7 days to obtain a transparent sol;

2) Preparing an active layer sol by:

Formulating a solution comprising n-butyl titanate as precursor, wherein the volume ratio of n-butyl titanate : ethanol : diethanolamine : water = 1 : 8-12 : 0.1-0.15 : 0.05-0.06, and these four substance is mixed by firstly adding water in an ethanol solution, then adding diethanolamine as stabilizing agent, then adding dropwise n-butyl titanate solution to said mixture solution, and finally adding an organic additive as pore-forming agent to said solution, wherein the pore-forming agent is polyglycol or octadecylamine, the mass ratio of the amount of the pore-forming agent to the amount of ethanol in the precursor solution is pore-forming agent : ethanol = 1%-30% : 1; and placing the resulting solution in a sealed gelatinization process for 3 to 7 days to obtain a transparent sol;

Or using titanate tetrachloride as precursor to formulate a precursor solution by firstly adding water in an ethanol solution, then adding dropwise titanate tetrachloride to obtain a light yellow, transparent solution, wherein the volume ratio of titanate tetrachloride : ethanol : water = 1 : 8-12 : 0.08-0.15, and finally adding an organic additive as

pore-forming agent to said solution, wherein the pore-forming agent is polyglycol or octadecylamine, the mass ratio of the amount of the pore-forming agent to the amount of ethanol in the precursor solution is pore-forming agent : ethanol = 1%-30% : 1; and placing the resulting solution in a sealed gelatinization process for 3 to 7 days to obtain a transparent sol;

3) Preparing a transition layer by:

Coating a washed and surface-coarsened large particle support with the transition layer sol prepared according to step (1) using a pulling and coating method, rotating to remove excessive sol, controlling the thickness of the film layer by adjusting the viscosity of the sol and the number of the pulling, drying the obtained wet gel film with cold air, and then raising the temperature by a rate of 2-5°C/min and keeping the film in an air atmosphere at 250-500°C for 0.5-3 hours to form TiO₂ film, wherein the transition layer has a thickness of 50-250 nm;

4) Preparing an active photocatalyst layer by:

Coating a large particle support or a large particle support coated with the transition layer with the active layer sol prepared according to step (2) using a pulling and coating method, rotating to remove excessive sol, controlling the thickness of the film layer by adjusting the viscosity of the sol and the number of the pulling, drying the obtained wet gel film with cold air, and then raising the temperature by a rate of 2-5°C/min and keeping the film in an air atmosphere at 250-500°C for 0.5-3 hours to form TiO₂ film, wherein the transition layer has a thickness of 300-600 nm.

2. A method of making a photocatalyst by loading a nanometric crystalline titanium dioxide powder in an adhesion manner on the surface of large particles, characterized in that said method comprises the following steps:

1) Preparing a transition layer sol by:

Formulating a solution comprising n-butyl titanate as precursor, wherein the volume ratio of n-butyl titanate : ethanol : diethanolamine : water = 1 : 8-12 : 0.1-0.15 : 0.05-0.06, and these four substances are mixed by firstly adding water in an ethanol solution, then adding

diethanolamine as stabilizing agent, then adding dropwise n-butyl titanate solution to said mixture solution; and placing the resulting solution in a sealed gelatinization process for 3 to 7 days to obtain a transparent sol;

2) Preparing an active layer sol by:

Formulating a suspension having a mass concentration of 1-5% with a nanometric titanium dioxide powder having a diameter of 5 to 50 nm and a deionized water, adding dropwise 2mol/L nitric acid in an amount of 0.5-2 ml per 500 ml of the suspension, then refluxing at 40-80°C for 2 to 24 hours to obtain a nanometric titanium dioxide powder suspension;

3) Preparing a transition layer by:

Coating a washed and surface-coarsened large particle support with the transition layer sol prepared according to step (1) using a pulling and coating method, rotating to remove excessive sol, controlling the thickness of the film layer by adjusting the viscosity of the sol and the number of the pulling, drying the obtained wet gel film with cold air, and then raising the temperature by a rate of 2-5°C/min and keeping the film in an air atmosphere at 250-500°C for 0.5-3 hours to form TiO_2 film, wherein the transition layer has a thickness of 50-250 nm;

4) Preparing an active photocatalyst layer by:

Coating a large particle support or a large particle support coated with the transition layer according to the step (3) with the active suspension prepared according to step (2) using a pulling and coating method, rotating to remove excessive suspension, drying with cold air, and then heat treating in an air atmosphere at 250-500°C for 0.5-3 hours to form a TiO_2 powder photocatalyst loaded on the support in adhesion manner.

3. A method of making a photocatalyst by loading a nanometric crystalline titanium dioxide film on surface of large particles, characterized in that said method comprises the following steps:

1) Formulating a precursor solution comprising n-butyl titanate as precursor, wherein the volume ratio of n-butyl titanate : ethanol :

diethanolamine : water = 1 : 8-12 : 0.1-0.15 : 0.05-0.06, and these four substances are mixed by firstly adding water in an ethanol solution, then adding diethanolamine as stabilizing agent, then adding dropwise n-butyl titanate solution to said mixture solution; and placing the resulting solution in a sealed gelatinization process for 3 to 7 days to obtain a transparent sol;

- 2) Coating a washed and surface-coarsened large particle support with the transition layer sol prepared according to step (1) using a pulling and coating method, rotating to remove excessive sol, controlling the thickness of the film layer by adjusting the viscosity of the sol and the number of the pulling, drying the obtained wet gel film with cold air, and then raising the temperature by a rate of 2-5°C/min and keeping the film in an air atmosphere at 250-500°C for 0.5-3 hours to form TiO_2 film catalyst having a thickness of 50-250 nm.